

L6 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD  
AN 1986-343184 [52] WPIX  
DNC C1986-148982  
TI Water-insoluble, water-absorbing resin composite - obtd. by adding water to mixt. of water-insoluble hydrophilic polymer particles, useful for bandages dehydrating agents etc..  
DC A11 A96 A97 C03 D22 F07 P32 P34  
PA (SANN) SANYO CHEM IND LTD  
CYC 1  
PI JP 61257235 A 19861114 (198652)\* 6p <--  
JP 04046617 B 19920730 (199235) 5p  
ADT JP 61257235 A JP 1985-98782 19850508; JP 04046617 B JP 1985-98782 19850508  
FDT JP 04046617 B Based on JP 61257235  
PRAI JP 1985-98782 19850508  
AN 1986-343184 [52] WPIX  
AB JP 61257235 A UPAB: 19930922  
The composites are formed by adding water to a mixt. of water-insoluble hydrophilic polymer particles made from hydrophilic and/or water-soluble monomers (pref. hydrolysed starch-acrylonitrile graft copolymer) and the salts and/or hydroxides of polyvalent metals (e.g., Al hydroxide). The prodn. comprises adding 0.1-50 wt.% of water to the mixt..  
USE/ADVANTAGE - Pref. the water absorbing, retention agents contg. the composites are used as nappies, sanitary napkins, bandages, or for agriculture and forestry, gardening, construction, industrial dehydrating agents, heavy metal adsorbents, sludge solidification agents, etc.. The composites have extremely higher water absorption rate, e.g. 30-63 ml/g as opposed to 10-11 ml/g for conventional water absorbents. In addn., the composite are quite stable under highly humid atmos., forming no blocks.  
0/0

## ③公開特許公報 (A) 昭61-257235

①Int.Cl.<sup>a</sup>  
B 01 J 20/26  
C 09 K 3/00

識別記号

府内整理番号  
7108-4G  
N-6683-4H

④公開 昭和61年(1986)11月14日

審査請求 未請求 発明の数 3 (全6頁)

②発明の名称 吸水性樹脂組成物、その製法および吸水、保水剤

③特許 昭60-98782

④出願 昭60(1985)5月8日

⑤発明者 増田 房雄	京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
⑥発明者 三木 良一	京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
⑦発明者 館 智	京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
⑧出願人 三洋化成工業株式会社	京都市東山区一橋野本町11番地の1

## 明細書

## 1. 発明の名称

吸水性樹脂組成物、その製法および吸水、保水剤

## 2. 等同請求の範囲

1. 吸水性および/または水溶性単位体からの水不溶性、親水性共合体粒子と多価金属の塩および/または水酸化物との混合物に水を付加させてなることを特徴とする改質された水不溶性吸水性樹脂組成物。

2. 多価金属の塩および/または水酸化物の量が共合体成分に対して0.01~10重量%である特許請求の範囲第1項記載の吸水性樹脂組成物。

3. 水が、該共合体成分と反応して三次元構造を形成させ得る水に可溶な多価金属の塩を含んでいる特許請求の範囲第1項または第2項記載の吸水性樹脂組成物。

4. 水不溶性、親水性共合体がデンプンーアクリロエトリルグラフト共合体の加水分解物、セルロースーアクリル酸グラフト共合体およびその

如、ジビニル化合物で架橋されたポリアクリルアミドおよびその部分加水分解物、環状ポーバー、ビニルエステルー不飽和カルボン酸共合体ケン化物、架橋ポリエチレンオキシド、架橋されたデンプンーアクリルアミドグラフト共合体ならびに架橋されたデンプンーアクリル酸グラフト共合体およびその塩からなる群より選ばれる共合体である特許請求の範囲第1項、第2項または第8項記載の吸水性樹脂組成物。

5. 水不溶性、親水性共合体が(吸水性および/または水溶性単位体)および/または(加水分解により吸水性および/または水溶性単位体となる単位体)(A)と多価金属との共合体;(A)と架橋剤(B)との共合体;または(A)と(B)とのとを必須成分として組合させ必要により加水分解を行うことにより得られる共合体である特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれか一項に記載の吸水性樹脂組成物。

6. 吸水性および/または水溶性単位体からの水不溶性、親水性架橋共合体粒子と多価金属の塩お

より／または水酸化物との混合物に対して0.1ないし50質量%の水を付与させることを特徴とする改良された水不溶性吸水性樹脂組成物の製造法。

7. 粒子が80m<sup>2</sup>/g以上の吸水力を有する高吸水性樹脂の粒子である特許請求の範囲第8項記載の製造法。

8. 多価金属の塩および／または水酸化物の量が該混合成分に対して0.01～10質量%である特許請求の範囲第8項または第7項記載の製造法。

9. 水が、該混合成分と反応して三次元網状を形成させ得る水に可溶な多価金属の塩および／または水酸化物との混合物に水を付与させてなる水不溶性吸水性樹脂組成物を含有してなる吸水、保水剤。

10. 吸水性および／または水溶性单体からの水不溶性、吸水性混合粒子と多価金属の塩および／または水酸化物との混合物に水を付与させてなる水不溶性吸水性樹脂組成物を含有してなる吸水、保水剤。

11. 吸水、保水剤が吸収性物品用吸水、保水剤である特許請求の範囲第10項記載の吸水、保水剤。

い吸水速度を必要とする生理用品、紙おむつなどに使用するには十分満足すべきものではなかつた。すなわち吸水能力を高めれば高めるほど、水との親和力が強まるため、これらの材料が水と接触した場合接触部分だけでゲル化を生じ水の均一な浸透がさまたげられ速やかな吸水速度が得られないという問題（以下ママコといふ）があつた。

この欠点を改良するため、これらの吸水材料を微粉化して表面積を増大させ、水との接触面をふやすことで吸水速度を高める方法がとられてきた。この場合、吸水性材料の表面積がふえることから充分吸水速度は遅くなるが、粒子表面において水の接触部に皮膜を生じ均一な水の浸透が行なわれないため、吸水速度の改良にはつながらなかつた。

本発明者は特願昭58-140571号において親水性架橋重合体を分散媒に分散させた後、さらに架橋剤を該親水性架橋重合体の表面に架橋させることを提案した。この方法は吸水材料が水と接触した場合、接触部分だけでゲル化することなく、水の均一な浸透を促進するため、吸水速度を高め

12. 吸收性物品が使用されるおむつ、生理用ナプキン、創傷包帯、失禁用パッド、各種紙および繊維製品用吸水性向上剤または吸汗性付与剤である特許請求の範囲第11項記載の吸水、保水剤。

13. 吸水、保水剤が造林、園芸用保水剤、切葉用吸水材、土木および施工費用脱水剤、重金属吸着剤、汚泥凝固剤または薬剤、香料のコントロール・リリース化剤である特許請求の範囲第12項記載の吸水、保水剤。

### 3. 明確の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は吸水性樹脂組成物、その製法および吸水、保水剤に関する。

#### 〔従来の技術〕

近年、生理用品、紙おむつなどに架橋ポリエチレンオキシド、架橋ポバール、デンブン-ポリアクリロニトリルグラフト共重合の加水分解物、自己架橋ポリアクリル酸金属塩など比較的高い吸水能力を有する吸水材料が出現し始めた。しかしながら、これら材料は吸水能力を有するものの高

るために有効であるが、この方法によつても吸水速度の改良は、まだ十分満足できるものではなく、かつ非臨済的な方法であつた。

一方、特願昭58-181688号においては水不溶性吸水樹脂と無機粒子とを混合することを提案しているが、この方法は吸水速度の向上に若干の効果はあるもののとても満足できるものではなかつた。

#### 〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明者は吸水材料の吸水速度向上のために従来の技術によつても十分解決され得ない問題点すなわちママコの解消を目的として綿密研究を重ねた結果、粒子に少々の多価金属の塩および／または水酸化物を混合しさらに少々の水を添加することにより、被吸収液が混合無粒子間の付着なしに各混合粒子間を容易に通過出来ることを見出した。更に添加する水が多価金属の水溶液である場合はその効果が一段と強れることを経見し本発明に到つた。

#### 〔問題を解決するための手段〕

本発明は親水性および/または水溶性単位体からの水不溶性、親水性化合物粒子と多価金属の塩および/または水酸化物との混合物に水を付与させてなる改質された水不溶性吸水性樹脂組成物(第一発明)親水性および/または水溶性単位体からの水不溶性、親水性化合物粒子と多価金属の塩および/または水酸化物との混合物に対して0.08ないし80質量%の水を該粒子表面に付与することを特徴とする改質された水不溶性吸水性樹脂組成物の製造法(第二発明)および親水性および/または水溶性単位体からの水不溶性、親水性化合物粒子と多価金属の塩および/または水酸化物との混合物に対して水を付与させてなる水不溶性吸水性樹脂組成物を含有してなる吸水、保水剤(第三発明)である。

本発明において単位体粒子と混合される多価金属の塩または水酸化物は、多価金属としてMg, Ca, Ba, Zn, Feなどの二価金属およびAl, Feなどの三価金属など；これら金属のヘロゲン化物、硫酸塩、リン酸塩、硝酸塩、炭酸塩などの無機の正塩および

または水酸化物の量は通常0.01～10質量%，好んで0.1～5質量%である。0.01質量%未満では効果が認められず、また10質量%より大きくしても特にその効果の向上は認められなく吸水能力の低下が起るため好ましくない。

化合物粒子と多価金属の塩および/または水酸化物との混合は乾式混合により行うが、乾式混合の装置としては、均一に混合し得るものであればとくに限定されず、通常V型混合機、ナクターミキサー、ボールミルなどが使用できる。

本発明において使用される水としては水道水、工業用水、地下水、イオン交換水、純水などがあげられる。好んで水道水である。

さらに水が混合体成分と反応して三次元網状を形成させ得る水に可溶な多価金属の塩を含有している方がより優れた吸水適度が得られる。媒薬剤として使用するこの多価金属の塩は、多価金属としてはMg, Ca, Ba, Zn, Feなどの二価金属およびAl, Feなどの三価金属；塩としてはヘロゲン化物、硫酸塩、硝酸塩などの無機の正塩および複塩また

び粗塩または修飾塩、錯取締などの低級有機酸塩など、および水酸化物であり；具体的な化合物としては塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化第1鉄、塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、塩化第2鉄、硝酸鉄、硝酸カルシウム、硝酸アルミニウム、リン酸マグネシウム、リン酸カルシウム、リン酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウムアンモニウム、庚酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸マグネシウムカルシウム、酢酸マグネシウム、硫酸カルシウム、醋酸マグネシウム、國際カルシウム、硫酸アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウムなどがあげられる。これら化合物は单独であるいは併用してもよい。これらのうち好ましいものは水に溶解性の化合物であり、特に好ましいものはリン酸カルシウム、リン酸アルミニウム、硫酸カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウムである。

混合体粒子と混合される多価金属の塩および/

は硫酸塩、乳酸塩などのうちに水に可溶な化合物であり；具体的な化合物としては塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化第1鉄、塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、塩化第2鉄、硝酸鉄、硝酸カルシウム、硝酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、硫酸第1鉄、硫酸アルミニウム、硫酸アルミニウムカリウム、硫酸アルミニウムアンモニウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、醋酸アルミニウム、乳酸カルシウムなどがあげられる。これらのうち好ましいものはカルシウム塩、アルミニウム塩であり特に好ましい塩としては硫酸塩、硫酸塩である。

本発明で使用される親水性および/または水溶性単位体からの水不溶性、親水性化合物としては(親水性および/または水溶性単位体)および/または(加水分解により親水性および/または水溶性となる単位体)(A)と多価金属との混合体たとえばデンアントーアクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、セルロースーアクリル酸グラフト共重合体およびその塩など；(A)と架橋剤(B)との

適合体たとえばジビニル化合物 チレンビスアクリルアミドなど)で架橋されたポリアクリルアミドおよびその部分加水分解物、架橋ポバール、特開昭52-14688分、特開昭52-27488分記載の架橋されたビニルエステルー不飽和カルボン酸共聚合体ケン化物、架橋ポリエチレンオキシドなど: (4)と(5)と(6)とを必須成分として適合させ必要により加水分解を行うことにより得られる適合体たとえば特公昭58-48198号、特公昭58-66200号および特公昭56-4468号記載の架橋されたデンプンーアクリルアミドグラフト共聚合体、架橋されたデンプンーアクリル酸グラフト共聚合体およびその類などがあげられる。これらの吸水性樹脂共聚合体は二種以上併用してもよい。

適合体粒子の粒度は通常5~8000μ以下、好ましくは30~500μである。

適合体粒子は通常80m<sup>2</sup>/g以上の吸水力を有するものである。

適合体粒子と多価金属の塩および/または水酸化物との混合物に対する水の量は通常0.05ないし

レジオ処理を行う方法があげられる。

該処理における温度は室温でよく特に加熱の必要はないが、加熱を行つてもよく時間は1~120分、好ましくは2~80分である。

本発明の改良された吸水性樹脂組成物には増白剤、防腐、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防カビ剤、殺菌剤、除草剤、肥料、香料、消臭剤、遮光剤などを含有させて用いてもよい。とくに遮光剤を本発明の樹脂組成物に含有させた場合は、本発明においても使用される金属塩が第一塩となり、この第一塩が脱色能力を発現するという特徴が加わる。

例えば遮光剤としてはチオ尿素、レーアスコルビン酸などが挙げられる。

本発明の水不溶性吸水性樹脂組成物は吸水、保水剤として使用できる。この吸水、保水剤としては下記があげられる。

#### (1) 吸水性物品用吸水、保水剤

使い捨ておむつ、生産用ナップサン、創傷包帯、医療パット、各種紙おとぎ紙、樹脂用品用吸水性向上剤、吸汗性付与剤など、例えば特願昭49-148080

50回目め、好ましくは10回である。水の量が0.05g未満では適合体粒子の表面の改質が不十分であり、50回を超えると加熱処理が必要となるとともに適合体粒子の表面の密度が高くなり過ぎ、かえつて吸収速度が低下する。

架橋剤としての水に可溶な多価金属の塩の使用量は、親水性樹脂適合体に対して通常0~10回目め、好ましくは0.1~5回目めであり、10回目めより大きいと吸水適応の改良はできるものの吸水能力の低下がいちいちしくなり、吸水性樹脂として実用上使用し難い。

水または水に可溶な多価金属塩を含む水(以下断わりない限り水で代換させる)を適合体粒子と多価金属の塩および/または水酸化物との混合物に付与する方法としては(i)水不溶性、親水性適合体粒子と多価金属の塩および/または水酸化物の混合物に水をスプレーし該処理を行う方法、(ii)水蒸気を水不溶性、親水性適合体粒子と多価金属の塩および/または水酸化物の混合物に接触させることにより、水蒸気を適合体粒子表面で水滴とな

る、特開昭57-82566号等に記述されているもの。

#### (ii) 土木工芸用保水材

土木保水性向上剤、農業・肥料用活力持続剤、水苔代替品、植物移植用保水剤、植物育成用ポット用保水剤など、例えば特公昭58-4462号、特開昭52-82715分、特公昭56-46888号、特開昭58-81818号等に記述されているもの。

#### (iii) 遮光用吸水材

壁材、天井材等の内装部材用遮光防止剤など、例えば特開昭58-65075等に記述されているもの。例その他

土木および施工用脱水剤(メタノール、エタノール、ベンジン、石油エーテル、ガソリン、植物油、豆油などの液状物の脱水剤など)、贵金属吸着剤、汚泥処理剤、各種肥料、香料等のコントロール・リリース化剤などで、例えば特公昭58-1824号、特開昭58-107480号に記述されているもの。

#### 【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、

本発明はこれに固定されるものである。

## 実施例1～4

水不溶性、吸水性高分子粒子（三洋化成工業社  
サンクエット 1M-1000U：50μ以下の微粒  
子約16%含有）100部と水酸化アルミニウム1部  
をV型混合機で10分間混合した。この混合物60g  
を空気の吹き込み口およびその排気口を留め、か  
つ水のスプレーノズルを備えた均質（例えば、ヤ  
マト科学株式会社製噴霧乾燥機GA-21）のチャ  
ンバー（1.8L）内に入れ、風速0.2m<sup>3</sup>/分で空気を吹  
き込みながら、混合物に水をそれぞれ0.1g, 1g,  
8g, 10g噴霧し、吸水性樹脂組成物〔A〕, [B], [C],  
[D]を得た。

## 実施例5～8

実施例1～4において、水の中に硫酸アルミニ  
ウム10%を溶解させ、これをそれぞれ噴霧し、吸  
水性樹脂組成物〔E〕, [F], [G], [H]を得た。

## 実施例9

実施例1～8において得られた吸水性樹脂組成  
物の0.0%食塩水の吸収量および吸収速度を測定し、

結果。

表一

	水酸化 アルミニウム量 (質量%)	水分量 (質量%)	残渣割合 (質量%)	吸収量 (g/g)	吸収速度 (me/g)
実施例1	1.0	0.1	—	61	80
2	1.0	1.0	—	66	40
3	1.0	5.0	—	70	68
4	1.0	10.0	—	68	68
5	1.0	0.08	0.01	88	42
6	1.0	0.8	0.1	80	56
7	1.0	4.5	0.5	75	60
8	1.0	8.0	1.0	71	68
比較例1	—	—	—	80	10
2	1.0	—	—	60	10
3	—	6.0	—	80	11

## 〔発明の効果〕

本発明の吸水性樹脂組成物およびこれを含有す  
る吸水、保水剤は水の均一な浸透性を促進し密し  
く高い吸水速度を有する吸水性樹脂組成物である。

その結果を表一に示す。なお吸収量の測定法  
は200メッシュのナイロン網不織布を撫軟にし、  
これに樹脂組成物1gを封入して、80分間0.0%食  
塩水に浸漬した後、取り出して15分間水切りを行  
つた後増加量を測定した。また吸収速度につい  
ては小穴のあいた文持板の上に200メッシュのナ  
イロン網不織布を置く。その上に0.1gの樹脂組成  
物を置き、下面より液体と接触させ8分間で樹脂  
組成物が0.0%食塩水を吸収する量を測定し、樹脂  
組成物1g当たりの吸収量に換算した。

## 比較例1～3

比較例1 サンクエット1M-1000U無処理品。  
比較例2 実施例1においてサンクエット1M  
-1000Uに水酸化アルミニウムを混合  
することによつて吸水性樹脂組成物  
〔J〕を得た。

比較例3 実施例8においてサンクエット1M  
-1000Uに水酸化アルミニウムを混  
合することなく水のみを噴霧するこ  
とによつて吸水性樹脂組成物〔K〕を得た。

本発明による製品の特徴は、前述の吸水速度の向  
上のほか、湿度に対する安定性、すなわち本発明  
の吸水性樹脂組成物を高湿度下に放置しても、樹  
脂の粒子同士がブロッキング現象を起こしにくいと  
いう特長、堅日安定性、すなわち長期にわたる使用  
中の保水性、保形性保持の点でも優れている。  
更に粉体取扱い時の発塵発生が少ないという特長  
を有する。

特許出願人 三洋化成工業株式会社 

手 彰光 利博 正

昭和60年 6月11日

特許庁長官 志賀 学

## 1. 事件の表示

昭和60年特許第98782号

## 2. 発明の名称

吸水性樹脂組成物、その製法および吸水、保水剤

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

居所 京都市東山区一横野本町11番地の1

名称 (22B) 三洋化成工業株式会社

代表者 前田 常



## 4. 補正命令の日付

自 発

## 5. 補正により増加する発明の数

0

60.8.13

回2

## 6. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」および「発明の詳細な説明」の回

## 7. 補正の内容

別紙のとおり

文書

回2

1. 明細書第1頁1行から第4頁まで特許請求の範囲を次のように訂正する。

1. 硫水性および/または水溶性樹脂体からの水不溶性、親水性樹合体粒子と多価金属の塩および/または水酸化物との混合物に、必須成分として水を付与させてなることを特徴とする改質された水不溶性吸水性樹脂組成物。
2. 多価金属の塩および/または水酸化物の量が該樹合体成分に対して0.01~10重量%である特許請求の範囲第1項記載の吸水性樹脂組成物。
3. 水か、該樹合体成分と反応して三次元構造を形成させ得る水に可溶な多価金属の塩を含んでいる特許請求の範囲第1項または第2項記載の吸水性樹脂組成物。

2. 明細書第17頁下より5行と4行との間(表-1のあと)に次ぎの記載を挿入する。

## 「実施例 10~13

実施例 5~8において、スプレーノズルを使った装置のチャンバー内の空気および吹込み用空気を80°Cに設定して、硫酸アルミニウム(純分換算)10%水溶液を所定量噴霧し、更に5分間チャンバー内に滞留させて、吸水性樹脂組成物【I】、【J】、【K】、【L】を得た。

得られた吸水性樹脂組成物の吸収量および吸収速度を実施例9に従って測定した結果は以下の通りである。

(以下次頁)

表 - 2

	硫酸アルミニウム (wt%)	水分量 (wt%)	崩壊剤量 (wt%)	吸収量 (g/g)	吸収速度 (ml/g)
実施例10	1.0	0.02	0.01	65	43
実施例11	1.0	0.1	0.1	72	58
実施例12	1.0	2.8	0.5	78	82
実施例13	1.0	4.3	1.0	73	64